

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C01F 17/00, C08K 3/30, C09C 1/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/11031</b>
		(43) Date de publication internationale: 27 mars 1997 (27.03.97)	
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01418		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: 13 septembre 1996 (13.09.96)			
(30) Données relatives à la priorité: 95/10893 18 septembre 1995 (18.09.95) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE (FR/FR); 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUBERT, Maryline (FR/FR); La Métairie de Saint-Eloi, F-17540 Angliers (FR). MACAUDIERE, Pierre (FR/FR); 9, rue de l'Eglise, F-92600 Asnières-sur-Seine (FR).			
(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			
(54) Title: RARE-EARTH AND ALKALI SULPHIDE, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF AS A PIGMENT			
(54) Titre: SULFURE DE TERRE RARE ET D'ALCALIN, SON PROCÉDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT			
(57) Abstract			
<p>A rare-earth and alkali sulphide, a method for preparing same and the use thereof as a pigment, are disclosed. The sulphide has formula <math>ABS_2</math>, wherein A is at least one alkali and B is at least one rare earth, and consists of grains having an average size no greater than <math>1.5 \mu m</math>. The method for preparing said sulphide comprises exposing at least one rare-earth carbonate or hydroxycarbonate to at least one alkaline element compound, then heating them in the presence of at least one gas selected from hydrogen sulphide or carbon sulphide, and optionally deagglomerating the resulting material. The sulphide may be used as a pigment in plastics, paints, surface coatings, rubbers, ceramics, glazes, papers, inks, cosmetics, dyes, laminated coatings and materials containing or produced from at least one inorganic binder.</p>			
(57) Abrégé			
<p>La présente invention concerne un sulfure de terre rare et d'alcalin, son procédé de préparation et son utilisation comme pigment colorant. Ce sulfure est caractérisé en ce qu'il répond à la formule: <math>ABS_2</math>, dans laquelle A représente au moins un alcalin et B au moins une terre rare et en ce qu'il est constitué de grains de taille moyenne d'au plus <math>1,5 \mu m</math>. Le procédé de préparation de ce sulfure est caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec au moins un composé d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone et, éventuellement, on désagglomère le produit obtenu. Le sulfure peut être employé comme pigment colorant dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, des revêtements stratifiés et des matériaux à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral.</p>			

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Belarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**SULFURE DE TERRE RARE ET D'ALCALIN, SON PROCEDE DE PREPARATION ET  
SON UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT**

**RHONE-POULENC CHIMIE**

5

La présente invention concerne un sulfure de terre rare et d'alcalin, son procédé de préparation et son utilisation comme pigment colorant.

10 Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des céramiques. Dans de telles applications, les propriétés que sont, entre autres, la stabilité thermique et/ou chimique, la dispersabilité (aptitude du produit à se disperser correctement dans un milieu donné), la couleur intrinsèque, le pouvoir de coloration et le  
15 pouvoir opacifiant, constituent autant de critères particulièrement importants à prendre en considération dans le choix d'un pigment convenable.

Malheureusement, le problème est que la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement  
20 réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet de leur toxicité réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments rouges à base de séléniure de cadmium et/ou de sulfoséléniure de cadmium, et pour lesquels des substituts à base de sulfures  
25 de terres rares ont déjà été proposés par la Demanderesse. Des compositions à base de sesquisulfures de terre rare et d'éléments alcalins ont ainsi été décrits dans EP-A-545746. Ces compositions se sont avérées être des substituts particulièrement intéressants.

Toutefois, le besoin s'est fait sentir de disposer d'une gamme encore plus large de  
30 produits de qualité pigmentaire.

L'objet de la présente invention est donc de fournir cette gamme de produits

Dans ce but, le sulfure de terre rare et d'alcalin de l'invention est caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



35 dans laquelle A représente au moins un alcalin et B au moins une terre rare et en ce qu'il est constitué de grains de taille moyenne d'au plus 1,5µm.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le sulfure est caractérisé en ce qu'il répond à la formule précédente et en ce qu'il est constitué de grains entiers de taille moyenne d'au plus 1,5µm.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le sulfure est caractérisé en ce qu'il répond à la formule précédente et en ce qu'il est constitué d'agglomérats, eux-mêmes constitués de grains de taille moyenne d'au plus 1,5µm.

5 L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un sulfure de terre rare du type précité qui est caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec au moins un composé d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone et, éventuellement, on désagglomère le produit obtenu.

10 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Le sulfure de terre rare de l'invention répond à la formule générale qui a été donnée plus haut. On précise ici et pour tout le reste de la description que par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la  
15 classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la terre rare est le cérium ou le lanthane.

Selon un autre mode de réalisation, l'alcalin est le sodium en combinaison avec le potassium ou le lithium.

20 A titre d'exemples de produits de l'invention, on peut citer plus particulièrement ceux de formules suivantes :  $\text{KCeS}_2$ ,  $\text{NaCeS}_2$ , et plus généralement ceux de formules  $\text{KCe}_{1-x}\text{La}_x\text{S}_2$  ou  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{CeS}_2$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ) ces derniers évoluant en couleur entre la couleur de  $\text{KCeS}_2$  et celle de  $\text{NaCeS}_2$ .

25 Une caractéristique importante des sulfures de l'invention est leur granulométrie. Ces produits sont constitués de grains de taille moyenne d'au plus 1,5µm et plus particulièrement d'au plus 1µm. Pour l'ensemble de la description, les tailles données sont mesurées par granulométrie CILAS.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les produits sont constitués de grains entiers de même taille moyenne. Par grain entier, on entend un grain qui n'a pas  
30 été rompu ou brisé. Des grains peuvent en effet être brisés ou rompus lors d'un broyage. Les photos en microscopie électronique à balayage du produit de l'invention permettent de montrer que les grains qui le constituent n'ont pas été brisés. Ceci est du au fait que les sulfures de l'invention sont désagglomérables, c'est à dire que s'ils ne se présentent pas directement sous forme de grains entiers, ils peuvent se présenter sous  
35 forme d'agglomérats eux-mêmes constituées de grains agglomérés et/ou légèrement frittés qui peuvent donner par désagglomération dans des conditions douces, par exemple par un broyage du type jet d'air, des grains entiers.

Le procédé de préparation des sulfures de l'invention va maintenant être décrit.

Comme on l'a vu plus haut, le procédé de l'invention consiste à mettre en présence au moins un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec au moins un composé d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone et, éventuellement, on désagglomère le produit obtenu.

Il est avantageux d'utiliser un carbonate ou hydroxycarbonate de fine granulométrie, notamment de taille moyenne d'au plus  $1\mu\text{m}$ .

Concernant les composés d'alcalins utilisables dans ce même procédé, on peut citer par exemple les oxydes, les hydroxydes, les sulfures ou polysulfures, les sulfates, les composés oxycarbonés tels qu'oxalates, carbonates ou acétates d'alcalins.

Le mélange initial peut, bien entendu, comprendre plusieurs composés de terres rares et/ou d'alcalins.

Les composés précités sont mis en présence dans les proportions stoechiométriques nécessaires.

Selon une variante particulière de l'invention, le carbonate ou l'hydroxycarbonate de terre rare et le composé de l'élément alcalin sont mis en présence dans l'eau de manière à former une solution ou une suspension. Le mélange ainsi obtenu est ensuite séché par atomisation, c'est à dire par pulvérisation du mélange dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. A titre d'exemple, la température en début de séchage des gaz est habituellement comprise entre 200 et 300°C, celle de sortie peut varier entre 100 et 200°C.

Le mélange ainsi obtenu après séchage subit ensuite le chauffage décrit plus haut.

Le gaz sulfurant utilisé dans le procédé de l'invention peut être le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise un mélange de ces deux gaz.

Le gaz ou le mélange de gaz sulfurant peut être mis en oeuvre avec un gaz inerte comme l'argon ou l'azote.

Le chauffage se fait habituellement à une température comprise entre 800 et 1000°C, les températures élevées favorisant l'obtention de produits phasiquement purs.

La durée du chauffage correspond au temps nécessaire pour l'obtention du sulfure désiré et cette durée est d'autant plus courte que la température est élevée.

La réaction se fait généralement avec une pression partielle du sulfure d'hydrogène et/ou du sulfure de carbone qui est comprise entre 0,1 et  $1.10^5\text{Pa}$ .

Enfin, le procédé peut être mis en oeuvre dans un réacteur ouvert.

Après le chauffage, on obtient un produit qui présente directement la granulométrie donnée plus haut ou qui, par simple désagglomération ou broyage doux, permet d'obtenir cette granulométrie.

Des variantes particulières des sulfures de l'invention vont maintenant être  
5 décrites.

Selon une première variante, le sulfure comprend une couche à base d'au moins un oxyde transparent, déposée à sa surface ou sa périphérie.

Pour cette variante, on pourra se référer en ce qui concerne l'oxyde transparent et le procédé de préparation à la demande de brevet français FR-A-2703999 au nom de la  
10 Demanderesse dont l'enseignement est incorporé ici.

Selon cette variante, le produit de l'invention comporte un sulfure, du type décrit plus haut, qui forme un noyau et, enrobant ce noyau, une couche périphérique d'oxyde transparent.

Bien entendu, certaines variations autour de cette structure sont possibles. En  
15 particulier, la couche périphérique enrobant le sulfure peut ne pas être parfaitement continue ou homogène. Toutefois, de préférence, les produits selon l'invention sont constitués d'une couche de revêtement uniforme et d'épaisseur contrôlée d'oxyde transparent, et ceci de manière à ne pas altérer la couleur originelle du sulfure avant enrobage.

Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur le sulfure sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les rayons lumineux dans le domaine du visible, et ceci de manière à ne pas ou peu masquer la couleur intrinsèque d'origine dudit sulfure. En outre, il convient de noter que  
20 le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente description, doit être entendu comme couvrant également des oxydes de type hydratés.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

A titre d'exemple de tels oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de titane, le silicate de zirconium  $ZrSiO_4$  (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon un  
30 mode préféré de réalisation de la présente invention, la couche enrobante est à base de silice. De manière encore plus avantageuse, cette couche est essentiellement, et de préférence uniquement, constituée de silice.

Un procédé de préparation des compositions à couche enrobante peut consister à mettre en présence le sulfure tel qu'il a été obtenu après le chauffage en présence de  
35 sulfure d'hydrogène et/ou de sulfure de carbone, et un précurseur de l'oxyde formant couche, et à précipiter cet oxyde. Les procédés de précipitation des oxydes et les précurseurs à utiliser sont décrits notamment dans FR-A-2703999.

Dans le cas de la silice on peut mentionner la préparation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du sulfure qui est alors mis en suspension, et éventuellement d'une base, et en introduisant ensuite l'alkyl-silicate, ou bien encore une préparation par réaction du sulfure, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

Dans le cas d'une couche à base d'alumine, on peut faire réagir le sulfure, un aluminat et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en faisant réagir le sulfure, un sel d'aluminium et une base.

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension aqueuse du sulfure un sel de titane d'une part tel que  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOCl}_2$  ou  $\text{TiOSO}_4$ , et une base d'autre part. On peut aussi opérer par exemple par hydrolyse d'un titanate d'alkyle ou précipitation d'un sol de titane.

Enfin, dans le cas d'une couche à base d'oxyde de zirconium, il est possible de procéder par cohydrolyse ou coprécipitation d'une suspension du sulfure de cérium en présence d'un composé organométallique du zirconium, par exemple un alcoxyde de zirconium comme l'isopropoxyde de zirconium.

Selon une autre variante, le sulfure de l'invention peut contenir des atomes de fluor.

Pour cette variante, on pourra se référer en ce qui concerne la disposition des atomes de fluor et le procédé de préparation à la demande de brevet français FR-A-2706476 au nom de la Demanderesse dont l'enseignement est incorporé ici.

Les sulfures fluorurés peuvent, de préférence, présenter au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les atomes de fluor sont distribués selon un gradient de concentration décroissant de la surface au coeur desdits sesquisulfures.
- les atomes de fluor sont majoritairement répartis à la périphérie externe desdits sesquisulfures. On entend ici par périphérie externe une épaisseur de matière mesurée à partir de la surface de la particule, de l'ordre de quelques centaines d'Angströms. On entend en outre par majoritairement que plus de 50% des atomes de fluor présents dans le sesquisulfure se trouvent dans ladite périphérie externe.
- le pourcentage en poids des atomes de fluor présents dans le sesquisulfure n'excède pas 10%, et de préférence 5%.
- les atomes de fluor sont présents sous la forme de composés fluorés ou sulfofluorés, en particulier sous la forme de fluorures de terres rares ou de sulfofluorures (thiofluorures) de terres rares.

Le procédé de préparation des produits selon cette variante consiste à mettre en contact et à faire réagir avec un agent de fluoruration, un sulfure obtenu à l'issue du chauffage avec le sulfure d'hydrogène et/ou le sulfure de carbone.

Cette fluoruration peut être opérée selon toute technique connue en soi.

- 5 En particulier, l'agent de fluoruration peut être liquide, solide ou gazeux. De préférence, on opère sous des conditions de traitement où l'agent de fluoruration est liquide ou gazeux.

- A titre d'exemples d'agents fluorurants convenant pour la mise en oeuvre du traitement selon l'invention, on peut plus particulièrement citer le fluor  $F_2$ , les fluorures d'halogènes, le fluorure d'ammonium, les fluorures de gaz rares, le fluorure d'azote  $NF_3$ , 10 le fluorure de bore  $BF_3$ , le tétrafluorométhane, l'acide fluorhydrique  $HF$ .

Dans le cas d'un traitement sous atmosphère fluorante, l'agent fluorurant peut être utilisé pur ou en dilution dans un gaz neutre, par exemple de l'azote.

- Les conditions de réaction sont choisies de préférence de manière telle que ledit 15 traitement n'induit une fluoruration qu'en surface du sulfure (conditions douces). A cet égard, la conduite d'une fluoruration jusqu'au coeur du sulfure n'apporte pas de résultats substantiellement améliorés par rapport à une fluoruration essentiellement de surface. D'une manière pratique, on peut suivre et contrôler expérimentalement le degré d'avancement de la réaction de fluoruration, par exemple en mesurant l'évolution de la 20 prise de masse des matériaux (prise de masse induite par l'introduction progressive du fluor).

Une troisième variante des produits de l'invention concerne les produits fluorurés du type qui vient d'être décrit mais qui sont en outre encapsulés par une couche d'oxydes transparents.

- 25 Dans ce cas, on obtient ainsi un produit composite constitué plus précisément d'une part du sulfure fluoré tel qu'obtenu et défini précédemment et, d'autre part, d'une couche à base d'au moins un oxyde transparent déposée à la surface dudit sulfure et enrobant ce dernier.

- Tout ce qui a été dit plus haut en ce qui concerne le procédé d'obtention d'une 30 telle couche s'applique bien sûr ici.

- On peut enfin envisager une dernière variante dans laquelle le produit comportant une couche à base d'au moins un oxyde transparent déposée à sa surface soit en outre fluoruré. Ce produit peut être obtenu en mettant en contact le sulfure obtenu à l'issue du chauffage en présence du sulfure d'hydrogène ou du sulfure de carbone, et un 35 précurseur de l'oxyde transparent, puis en faisant précipiter cet oxyde. Dans un deuxième temps, on soumet le produit ainsi obtenu à un traitement de fluoruration du type décrit précédemment.



Les sulfures de l'invention peuvent être tout particulièrement utilisés comme pigments colorants. Ils présentent une couleur variant du jaune au marron en fonction des éléments rentrant dans leur compositions.

Ils possèdent en effet un pouvoir de coloration et un pouvoir couvrant et, de ce fait, conviennent à la coloration de nombreux matériaux, tels que plastiques, peintures et autres.

Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrat de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les sulfures selon l'invention conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

On peut également mettre en oeuvre les sulfures de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre les sulfures de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

Ainsi, les sulfures selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

Les sulfures de l'invention peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylrique ou éthylrique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate

d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formalpolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent  
5 modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines époxy; les résines silicones.

Généralement, les sulfures sont mis en oeuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

Enfin, les sulfures selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour  
10 des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les teintures, dans les cuirs pour le finissage de ceux-ci et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques et les  
15 glaçures.

Les produits de l'invention peuvent aussi être utilisés dans la coloration des matériaux à base de ou obtenu à partir d'au moins un liant minéral.

Ce liant minéral peut être choisi parmi les liants hydrauliques, les liants aériens, le plâtre et les liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté.

20 Par liants hydrauliques, on entend les substances ayant la propriété de faire prise et de durcir après addition d'eau en formant des hydrates insolubles dans l'eau. Les produits de l'invention s'appliquent tout particulièrement à la coloration des ciments et bien entendu des bétons fabriqués à partir de ces ciments par addition à ceux-ci d'eau, de sable et/ou de graviers.

25 Dans le cadre de la présente invention, le ciment peut, par exemple, être du type alumineux. On entend par là tout ciment contenant une proportion élevée soit d'alumine en tant que telle soit d'aluminate soit des deux. On peut citer à titre d'exemple les ciments à base d'aluminate de calcium, notamment ceux du type SECAR.

30 Le ciment peut aussi être du type silicate et plus particulièrement à base de silicate de calcium. On peut donner à titre d'exemple les ciments PORTLAND et, dans ce type de ciments, les Portland à prise rapide ou très rapide, les ciments blancs, ceux résistant aux sulfates ainsi que ceux comprenant des laitiers de hauts-fourneaux et/ou des cendres volantes et/ou du méta-kaolin.

35 On peut aussi mentionner les ciments à base d'hémihydrate, de sulfate de calcium ainsi que les ciments magnésiens dits ciments de Sorel.

Les produits de l'invention s'utilisent aussi à la coloration des liants aériens, c'est à dire des liants durcissant à l'air libre par l'action du CO<sub>2</sub>, du type oxyde ou hydroxyde de calcium ou de magnésium.

Les produits de l'invention s'utilisent enfin à la coloration du plâtre et des liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté ( $\text{CaSO}_4$  et  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ).

Enfin, l'invention concerne des compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenu à partir d'au moins un liant minéral, qui comprennent un sulfure du type décrit ci-dessus.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Les coordonnées chromatiques  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  sont données dans ces exemples dans le système CIE 1976 ( $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ ) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12 (1983). Elles sont déterminées pour ce qui concerne les mesures faites sur les produits et les plastiques au moyen d'un colorimètre commercialisé par la Société Pacific Scientific. La nature de l'illuminant est le D65. La surface d'observation est une pastille circulaire de  $12,5 \text{ cm}^2$  de surface. Les conditions d'observations correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de  $10^\circ$ . Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue. Pour les mesures faites sur les peintures, le colorimètre utilisé est un Data Color et l'illuminant le C10.

20

### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la synthèse de  $\text{NaCeS}_2$  et son utilisation comme pigment.

Une pulpe d'hydroxycarbonate de cérium micronique est séchée par atomisation (température d'entrée :  $240^\circ\text{C}$ , température de sortie :  $110^\circ\text{C}$ ) en présence de carbonate de sodium en quantité telle que le rapport  $\text{Na/Ce}$  soit égal à 1.

Le produit séché est ensuite placé dans une nacelle en carbone vitreux, puis porté à  $800^\circ\text{C}$  pendant une heure sous balayage à l'argon, d' $\text{H}_2\text{S}$  et de  $\text{CS}_2$ .

Après refroidissement, la poudre est simplement désagglomérée pour conduire à un produit rouge foncé, de granulométrie 0,7 micron et de coordonnées colorimétriques :

- $L = 43,8$
- $a = 38,6$
- $b = 23,0$

20 g du pigment ainsi synthétisé sont mélangés en cube tournant à 2 kg d'un polypropylène de référence ELTEX ® PHV 001. Le mélange est ensuite injecté à  $220^\circ\text{C}$  à l'aide d'une presse à injecter Arburg 350-90-220D avec un cycle de 41 s. Le moule est maintenu à la température de  $35^\circ\text{C}$ .

On obtient ainsi une éprouvette parallélipédique à double épaisseur (2 et 4 mm).

On observe que le pigment se disperse bien. Les coordonnées chromatiques, mesurées sur la partie épaisse de la plaquette, sont les suivantes :

- L = 39,6
- a = 37,1
- 5      - b = 20,5

## EXEMPLE 2

Cet exemple concerne le produit fluoruré obtenu à partir de celui de l'exemple 1.

- On procède à une fluoruration par voie humide en utilisant le fluorure d'ammonium, 10 g de produit sont introduits dans 100 ml d'une solution de fluorure d'ammonium (5% en masse).

Par ajout d'une solution d'ammoniaque, on porte le pH du mélange à 8 et on laisse le milieu sous agitation pendant une heure.

Le produit est ensuite filtré, puis séché dans un dessiccateur sous vide.

- On obtient un produit de coordonnées chromatiques améliorées :

- L = 41
- a = 41
- b = 25,6

## 20      EXEMPLE 3

Cet exemple concerne la synthèse de  $\text{KCeS}_2$  et son utilisation comme pigment.

Une pulpe d'hydroxycarbonate de cérium micronique est séchée par atomisation (température d'entrée :  $240^\circ\text{C}$ , température de sortie :  $110^\circ\text{C}$ ) en présence de carbonate de potassium tel que le rapport K/Ce soit égal à 1.

- Le produit séché est ensuite placé dans une nacelle en carbone vitreux, puis porté à  $800^\circ\text{C}$  pendant une heure sous balayage d'argon, d' $\text{H}_2\text{S}$  et de  $\text{CS}_2$ .

Après refroidissement, la poudre est simplement désagglomérée pour conduire à un produit orange de granulométrie moyenne de 1,0 micron et de coordonnées colorimétriques :

- 30      - L = 63,3  
         - a = 34,7  
         - b = 71,1

- 20 g du pigment ainsi synthétisé sont mélangés en cube tournant à 2 kg d'un polypropylène de référence ELTEX ® PHV 001. Le mélange est ensuite injecté à  $220^\circ\text{C}$  à l'aide d'une presse à injecter Arburg 350-90-220D avec un cycle de 41 l/s. Le moule est maintenu à la température de  $35^\circ\text{C}$ .

On obtient ainsi une éprouvette parallépipédique à double épaisseur (2 et 4 mm).

On observe que le pigment se disperse bien. Les coordonnées chromatiques, mesurées sur la partie épaisse de la plaquette, sont les suivantes :

- L = 58,8
- a = 25,2
- 5      - b = 61,1

#### EXEMPLE 4

Cet exemple concerne la synthèse de  $K(Ce_{0,8}La_{0,2})S_2$

- 10 Une pulpe d'hydroxycarbonate mixte micronique de cérium et de lanthane avec un rapport molaire de 80 - 20 est séchée par atomisation (température d'entrée : 240°C, température de sortie : 110°C) en présence de carbonate de potassium dans une quantité telle que le rapport K/Ce+La soit égale à 1.

Le précurseur ainsi synthétisé est ensuite placé dans une nacelle en carbone vitreux, puis porté à 800°C pendant une heure sous balayage d'argon, d'H<sub>2</sub>S et de CS<sub>2</sub>.

- 15 Après refroidissement, la poudre est simplement désagglomérée pour conduire à un pigment orange de granulométrie moyenne de 1,1 micron et de coordonnées colorimétriques :

- L = 63,3
- a = 25,7
- 20      - b = 70,6

#### EXEMPLE 5

Cet exemple concerne la synthèse de  $K(Ce_{0,8}Dy_{0,2})S_2$ .

- 25 On procède de la même manière que dans l'exemple 4 en remplaçant le lanthane par le dysprosium.

On obtient un produit qui, après désagglomération, présente une granulométrie de 1,1µm et les coordonnées colorimétriques suivantes :

- L = 65,5
- a = 34,2
- 30      - b = 59,8

#### EXEMPLE 6

Cet exemple concerne la synthèse de NaYbS<sub>2</sub>.

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant le cérium par l'ytterbium.

- 35 On obtient un produit jaune qui, après désagglomération, présente une granulométrie de 0,95µm et les coordonnées colorimétriques suivantes :

- L = 78,9
- a = 3,8

- b = 24,0

#### EXEMPLE 7

Cet exemple concerne la synthèse de  $\text{KYbS}_2$ .

5 On procède comme dans l'exemple 3 en remplaçant le cérium par l'ytterbium.

On obtient un produit jaune qui, après désagglomération, présente une granulométrie de  $0,90\mu\text{m}$  et les coordonnées colorimétriques suivantes :

- L = 79

- a = 3,5

10 - b = 33,8

## REVENDICATIONS

- 1- Sulfure de terre rare et d'alcalin, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :
- 5         $ABS_2$   
dans laquelle A représente au moins un alcalin et B au moins une terre rare et en ce qu'il est constitué de grains de taille moyenne d'au plus  $1,5\mu m$ .
- 2- Sulfure de terre rare et d'alcalin, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :
- 10         $ABS_2$   
dans laquelle A représente au moins un alcalin et B au moins une terre rare et en ce qu'il est constitué de grains entiers de taille moyenne d'au plus  $1,5\mu m$ .
- 3- Sulfure de terre rare et d'alcalin, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :
- 15         $ABS_2$   
dans laquelle A représente au moins un alcalin et B au moins une terre rare et en ce qu'il est constitué d'agglomérats, eux-mêmes constitués de grains de taille moyenne d'au plus  $1,5\mu m$ .
- 20    4- Sulfure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que B est le cérium.
- 5- Sulfure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient des atomes de fluor, de préférence distribués selon un gradient de concentration
- 25    décroissant de la surface au coeur du sulfure.
- 6- Sulfure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une couche à base d'au moins un oxyde transparent, déposée à sa surface ou sa périphérie.
- 30    7- Procédé de préparation d'un sulfure de terre rare selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec au moins un composé d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le
- 35    sulfure de carbone et, éventuellement, on désagglomère le produit obtenu.

- 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on met en présence dans l'eau le carbonate ou l'hydroxycarbonate de terre rare avec le composé d'un élément alcalin, puis on sèche par atomisation le mélange obtenu avant le chauffage précité.
- 5 9- Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.
- 10- Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 pour la préparation d'un sulfure de terre rare selon la revendication 5 caractérisé en ce qu'on met en contact et on fait réagir avec un agent de fluoration le sulfure obtenu à l'issue du chauffage précité.
- 10 11- Procédé selon l'une des revendications 7 à 10 pour la préparation d'un sulfure de terre rare selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'on met en contact le sulfure obtenu à l'issue du chauffage précité ou du traitement de fluoration et un précurseur de l'oxyde transparent puis on précipite l'oxyde transparent.
- 15 12- Utilisation d'un sulfure selon l'une des revendications 1 à 6 comme pigment colorant.
- 13- Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le sulfure est employé
- 20 comme pigment dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, des cuirs, des revêtements stratifiés et des matériaux à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral.
- 25 14- Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral, caractérisées en ce qu'elles comprennent un sulfure selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/FR 96/01418

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C01F17/00 C08K3/30 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01F C09C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 545 746 (RHONE-POULENC CHIMIE) 9 June 1993 cited in the application see column 7, line 20 - line 29; claims 1,5,11,27,28	1-4,7, 12-14
Y	---	5,6,9-11
Y	EP,A,0 628 608 (RHONE POULENC CHIMIE) 14 December 1994 see the whole document	5,6,10, 11
Y	---	6,11
Y	EP,A,0 620 254 (RHONE POULENC CHIMIE) 19 October 1994 see the whole document	9
Y	---	
	DE,A,21 26 190 (RAFFINAGE CIE FRANCAISE) 16 December 1971 see claims	
	---	
	---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \* "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 1996

Date of mailing of the international search report

14.01.97

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 96/01418

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ED: H. BERGMANN: "Gmelin handbook of inorganic chemistry; vol. C7: Sc,Y,La-Lu Rare earth elements" 1983, SPRINGER-VERLAG, BERLIN XP002004937 see page 597 - page 605 ---	
P,X	EP,A,0 680 930 (RHONE POULENC CHIMIE) 8 November 1995 see the whole document -----	1-4,7, 12-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 96/01418

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-545746	09-06-93	FR-A- 2684660	11-06-93
		AU-B- 649574	26-05-94
		AU-A- 2821392	10-06-93
		CA-A- 2084478	05-06-93
		JP-A- 7232916	05-09-95
		JP-A- 6080417	22-03-94
		US-A- 5348581	20-09-94
		ZA-A- 9208558	05-05-93
EP-A-0628608	14-12-94	FR-A- 2706476	23-12-94
		AT-T- 138407	15-06-96
		AU-B- 672688	10-10-96
		AU-A- 6336794	15-12-94
		CA-A- 2125447	10-12-94
		DE-D- 69400196	27-06-96
		DE-T- 69400196	05-12-96
		ES-T- 2087799	16-07-96
		JP-A- 7011162	13-01-95
		US-A- 5501733	26-03-96
		ZA-A- 9403293	12-01-95
EP-A-0620254	19-10-94	FR-A- 2703999	21-10-94
		AT-T- 142241	15-09-96
		AU-B- 664945	07-12-95
		AU-A- 5937094	20-10-94
		BR-A- 9401500	07-03-95
		CA-A- 2121428	17-10-94
		DE-D- 69400456	10-10-96
		JP-A- 7011050	13-01-95
		US-A- 5401309	28-03-95
DE-A-2126190	16-12-71	FR-A- 2100551	24-03-72
		DE-A- 2139293	16-03-72
		GB-A- 1344451	23-01-74
		NL-A- 7107322	30-11-71
EP-A-0680930	08-11-95	FR-A- 2719576	10-11-95
		AU-A- 1773395	16-11-95
		CA-A- 2148761	07-11-95
		JP-A- 7304996	21-11-95

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

E n d e I n t e r n a t i o n a l e N o  
PCT/FR 96/01418

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C01F17/00 C08K3/30 C09C1/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C01F C09C C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Category	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 545 746 (RHONE-POULENC CHIMIE) 9 Juin 1993 cité dans la demande voir colonne 7, ligne 20 - ligne 29; revendications 1,5,11,27,28	1-4,7, 12-14
Y	---	5,6,9-11
Y	EP,A,0 628 608 (RHONE POULENC CHIMIE) 14 Décembre 1994 voir le document en entier	5,6,10, 11
Y	---	6,11
Y	EP,A,0 620 254 (RHONE POULENC CHIMIE) 19 Octobre 1994 voir le document en entier	
Y	---	9
	DE,A,21 26 190 (RAFFINAGE CIE FRANCAISE) 16 Décembre 1971 voir revendications ---	

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \* "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \* "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \* "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \* "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \* "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \* "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \* "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \* "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \* "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 Décembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No

PCT/FR 96/01418

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cites, avec, le cas echeant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visees
A	ED: H. BERGMANN: "Gmelin handbook of inorganic chemistry; vol. C7: Sc,Y,La-Lu Rare earth elements" 1983 , SPRINGER-VERLAG , BERLIN XP002004937 voir page 597 - page 605 ---	
P,X	EP,A,0 680 930 (RHONE POULENC CHIMIE) 8 Novembre 1995 voir le document en entier -----	1-4,7, 12-14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Indice Internationale No

PCT/FR 96/01418

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets(s)	Date de publication
EP-A-545746	09-06-93	FR-A- 2684660	11-06-93
		AU-B- 649574	26-05-94
		AU-A- 2821392	10-06-93
		CA-A- 2084478	05-06-93
		JP-A- 7232916	05-09-95
		JP-A- 6080417	22-03-94
		US-A- 5348581	20-09-94
		ZA-A- 9208558	05-05-93
EP-A-0628608	14-12-94	FR-A- 2706476	23-12-94
		AT-T- 138407	15-06-96
		AU-B- 672688	10-10-96
		AU-A- 6336794	15-12-94
		CA-A- 2125447	10-12-94
		DE-D- 69400196	27-06-96
		DE-T- 69400196	05-12-96
		ES-T- 2087799	16-07-96
		JP-A- 7011162	13-01-95
		US-A- 5501733	26-03-96
		ZA-A- 9403293	12-01-95
EP-A-0620254	19-10-94	FR-A- 2703999	21-10-94
		AT-T- 142241	15-09-96
		AU-B- 664945	07-12-95
		AU-A- 5937094	20-10-94
		BR-A- 9401500	07-03-95
		CA-A- 2121428	17-10-94
		DE-D- 69400456	10-10-96
		JP-A- 7011050	13-01-95
		US-A- 5401309	28-03-95
DE-A-2126190	16-12-71	FR-A- 2100551	24-03-72
		DE-A- 2139293	16-03-72
		GB-A- 1344451	23-01-74
		NL-A- 7107322	30-11-71
EP-A-0680930	08-11-95	FR-A- 2719576	10-11-95
		AU-A- 1773395	16-11-95
		CA-A- 2148761	07-11-95
		JP-A- 7304996	21-11-95